ÜBER VERBINDUNGEN

R

ALDEHYDE, KETONE UND KETONSÄUREN

MIT DER

THIOGLYCOLSÄURE UND DER THIACETSÄURE, SOWIE ÜBER EINE EIGENTHÜMLICHE CONDENSATION DER THIACETSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

JOSEPH BONGARTZ
AUS HERZOGENRATH (RHEINPROVINZ).

AACHEN, 1887.
DRUCK VON F. N. PALM.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0179

Seinem lieben Vater

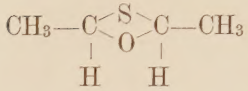
aus Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

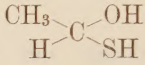
Während die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren schon seit längerer Zeit Gegenstand des Studiums war, gehören derartige Versuche mit seinen Substitutionsproducten erst den letzten Jahren an.

Der Schwefelwasserstoff bildet mit den oben genannten Carbonylderivaten, im Gegensatz zu den Nitrilen und Isonitrilen, mit denen er sich unter Addition zu den characteristischen Thioamiden, beziehungsweise substituirten Thioformamiden verbindet, keine, in reinem Zustande, isolirbaren Additionsproducte. Einige sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen, welche beim Behandeln von Aldehyden mit Schwefelwasserstoff erhalten wurden, lassen jedoch die vorübergehende Existenz von Additionsproducten als annehmbar erscheinen.

Weidenbusch, welcher sich zuerst mit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetaldehyd befasste, erhielt ein sauerstoffhaltiges Product, welches er als Acetylmerkaptan bezeichnete. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 66 152). Spätere Versuche von *Klinger* (Berl. chem. Gesellsch. 9. 1893 11. 1023), bewiesen jedoch, dass der von *Weidenbusch* beschriebene Körper eine Additionsverbindung gleicher Molecüle Thioacetaldehyd und Acetaldehyd sei, welche als erstes Product der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine concentrirte, stark angesäuerte Aldehydlösung entsteht. In der allerjüngsten Zeit hat *Markwald* (Ber. d. d. ch. G. XIX 1831) diese Verbindung einer nochmaligen Prüfung unterzogen und zwar fand er nach dem Umkrystallisiren derselben aus Alkohol ihren Schmelzpunkt constant bei 60—61° C. Die Schwefelbestimmung sowie die Dampfdichte bestätigten die von *Klinger* angegebene empirische Formel, welcher *Markwald* folgende Structurformel beilegte:

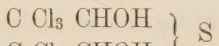


Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass der Entstehung letztern Körpers die Bildung des Additionsproduktus:

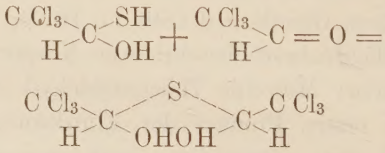


vorangegangen, welches sich weiter unter Wasseraustritt mit einem Molecül Acetaldehyd zu obiger Verbindung vereinigt hat.

Byasson, (Compt. rend. 74 1290) welcher Schwefelwasserstoff in möglichst trockenes Chloral einleitete, berichtet, eine dem Chloralhydrat entsprechende Thioverbindung erhalten zu haben. Diese Angabe wird jedoch von *Hagemann* (Berl. ch. G. 5. 154) und *Paterno* (ebend. 7. 80) bestritten. Letztere Forscher konnten ein solches Additionsprodukt nicht erhalten, dagegen eine Verbindung, welcher sie die Formel:



beilegen. Die Entstehung derselben beruht auch hier wahrscheinlich wieder auf der Bildung eines Additionsproduktes, welches sich zu einem Molecül Chloral hinzu addirte:



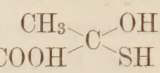
Produkte, entstanden durch Substitution des Aldehydsauerstoffs durch den Schwefel des Schwefelwasserstoffs, bilden sich sehr leicht bei längerm Behandeln von Aldehydlösungen mit Schwefelwasserstoff. Dieselben besitzen analog den Sauerstoffaldehyden ein starkes Polymerisationsbestreben. Verbindungen, welche *Weidenbusch* (Annal. 66. 152); Crafft (Annal. 124. 64); *Husemann* (Annal. 126. 287) sowie *Hoffmann* (Berl. ch. G. 3. 585)

aus dem Acetaldehyd erhielten, zeigten in Folge dessen, bezüglich ihres Schmelz- und Siedepunktes bedeutende Abweichungen. *Klinger* erhielt zwei Thioacetaldehyde von der empirischen Formel (C_2 H_4 S_3), welche er mit α und β Parathioacetaldehyd bezeichnete. Ersterer schmilzt bei 101° C, Letzterer bei 125—126° C, während die Siedepunkte beider fast genau übereinstimmen. Eine dritte polymere Verbindung, der sogenannten γ Trithioacetaldehyd, wurde kürzlich von *Markwald* (Ber. d. d. ch. G. XIX 1830) durch Kochen des Rhodanthialdius mit Wasser erhalten, wobei sich ein in Wasser unlösliches Oel abscheidet, welches allmählich in Nadeln vom Schmelzpunkte 76° C krystallisirt, während der monomolecülare Thioaldehyd in Lösung geht. Letzterer bildet ein flüchtiges Oel, welches bei kurzer Berührung mit Wasser in eine unlösliche Verbindung, mit concentrirter Schwefelsäure in die β, mit Salzsäure aber in die γ Verbindung übergeht. Von höhern homologen Aldehyden der Fettreihe ist der Thiovaleraldehyd bekannt, welcher analog dem Thioacetaldehyd entsteht und das gleiche Polymerisationsbestreben zeigt. (*Schröder* Berl. ch. G. 4. 402). Von aromatischen Aldehyden existiren ebenfalls keine Additionsproducte mit dem Schwefelwasserstoff. Der Thiobenzaldehyd, welcher bei längerm Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd entsteht, bildet ebenfalls nur polymere Produkte (*Klinger* Berl. ch. G. 9. 1893 10. 1877).

Die Ketone zeigen, soweit Versuche in dieser Richtung vorliegen, ein viel geringeres Vereinigungsbestreben zum Schwefelwasserstoff, wie die Aldehyde. *Klinger* erhielt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässeriges Aceton eine ölige Substanz, welche indessen bis jetzt nicht weiter untersucht worden ist. Von *Wislicenus* (Zeitschr. Chem. 1869. 324) wurde durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Aceton ein polymeres Thioaceton dargestellt, welches sich durch die Dampfdichte als dimolecülare Verbindung erwies.

Von Verbindungen der Ketonsäuren mit Schwefelwasserstoff sind nur solche von der Brenztraubensäure näher untersucht. *Böttinger* (Annal. Chem. u. Pharm. 188. 299) erhielt durch Ein-

leiten von Schwefelwasserstoff in trockene Brenztraubensäure einen krystallinischen Körper, welcher aus gleichen Molecülen Brenztraubensäure und Thiobrenztraubensäure besteht. Derselbe dürfte gleich der vorhin erwähnten Aldehydverbindung seine Entstehung einem Additionsprodukte



verdanken, welches sich mit einem Molecül Brenztraubensäure unter Wasseraustritt verbunden hat. In anderer Weise wirkt Schwefelwasserstoff auf das Silbersalz der Brenztraubensäure ein, hierbei entsteht die α-Thiomilchsäure (Berl. ch. G. 9. 1061), während sich aus brenztraubensaurem Kalium Thiodilactylsäure bildet.

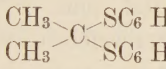
Versuche, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffsubstitutionsprodukten beziehungweise von Alkaliverbindungen der Merkaptane, auf halogenisirte Körper, zu thioalkylirten Derivaten zu gelangen, sind schon seit längerer Zeit mit Erfolg angestellt worden. So erhielten *Blomstrand* und *Claesson* aus der Monochloressigsäure und dem Kaliumphenylmerkaptan die Phenylsulfacetsäure (Berl. Ber. VIII 120) $CH_2 SC_6 H_5 COOH$., *Blomstrand* und *Ewerloeff* (Berl. Ber. IV 716) aus dem Aethylenbromid das Aethylenschwefelphenyl

$$\begin{matrix} CH_2 SC_6 H_5 \\ | \\ CH_2 SC_6 H_5 \end{matrix}$$

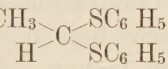
Baumann, welcher zuerst die freien Merkaptane mit Carbonylderivaten in Reaction brachte (Berl. ch. G. XVIII 262. 883 ebend. XIX 2803), gelangte durch Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch zwei Merkaptanreste zu dithioalkylirten Derivaten, welche sich von den vorhin erwähnten Verbindungen dadurch unterscheiden, dass die Merkaptanreste einem Kohlenstoffatom angelagert sind. Dieselben entstehen glatt beim Behandeln des Gemisches der Componenten mit Salzsäuregas. Additionsverbindungen der Merkaptane konnte *Baumann* nur mit α-Ketonsäuren erhalten, allein auch manchen Aldehyden scheint die Eigenschaft, mit Merkaptanen sich zu addiren, inne zu wohnen. Mischt man z. B. reinen

Acetaldehyd vom Siedepunkte 21° C mit reinem Aethylmerkaptan, so tritt eine so bedeutende Wärmeentwicklung ein, dass das Gemisch in's Sieden geräth, eine Reindarstellung des auf diese Weise entstandenen Productes ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen.

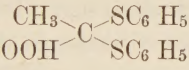
Die von *Baumann* erhaltenen Substitutionsverbindungen können als Methanderivate aufgefasst werden. So wird z. B. das Product aus Phenylmerkaptan und Aceton als Dithiophenyldimethylmethan bezeichnet. (Ber. d. d. ch. G. XIX 2804)



die entsprechende Verbindung des Acetaldehydes, als Dithiophenylmethylmethan oder Dithiophenylaethyliden



während das Produkt aus Phenylmerkaptan und Brenztraubensäure α Dithiophenylpropionsäure benannt wird (Ber. d. d. ch. G. XVIII 262. 883)



Der Zweck der vorliegenden Arbeit war der, zu ermitteln, ob Körper, wie die Thioglycolsäure und die Thiacetsäure, in gleicher Weise wie die Merkaptane beziehungsweise der Schwefelwasserstoff, mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren in Reaction treten, ob bei der Vereinigung dieser Körper besondere Verhältnisse Platz greifen und durch welche Eigenschaften die hierbei gebildeten Stoffe ausgezeichnet sind. Von besonderm Interesse war es hierbei, festzustellen, ob andere als die schon bekannten Condensationen sich erzielen lassen und wie die erhaltenen Produkte bei der Oxydation sich verhalten. Mit Freuden folgte ich deshalb der Aufforderung meines hochverehrten Lehrers des *Prof. Dr. E. Baumann* zur Uebernahme der diesbezüglichen Untersuchungen, deren Resultate ich im Folgenden mittheilen will.

Das Ausgangsmaterial.

Zur Darstellung der Thioglycolsäure bediente ich mich des von *Carius* (Annal. Chem. u. Pharm. 129. 275) angegebenen, von *Claesson* verbesserten Verfahrens (Annal. 187. 113), welches auf der Einwirkung der Monochloressigsäure auf eine wässerige Kaliumsulfhydratlösung beruht.

Reine Monochloressigsäure in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser gelöst, wird in eine concentrirte, etwas überschüssige Lösung von Kaliumsulfhydrat, (aus 40%tiger Kalilauge durch langsames Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung dargestellt) in dünnen Strahlen, unter kräftigem Umrühren der Letztern, eingetragen. Das Reactionsgemisch wird sodann mit dem sechs- bis siebenfachen Volum 90%tigem Alkohol tüchtig geschüttelt, wodurch das Chlorkalium sowie das als Nebenprodukt entstehende thiodiglycolsaure Kalium sich absetzen, während das thioglycolsaure Kalium in Lösung geht. Das Filtrat wird zur Verjagung des Alkohols der Destillation auf dem Wasserbade unterworfen, sodann der Destillationsrückstand nach vollständigem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das ausgeschiedene Kaliumsulfat abgesaugt. Dem so erhaltenen Filtrate lässt sich durch wiederholtes Schütteln mit Aether die Thioglycolsäure entziehen, welche nach dem Abdestilliren des Aethers als ein öliges Liquidum zurückbleibt. Zur Entfernung der letzten Spuren von Aether und Feuchtigkeit wird die Thioglycolsäure noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Ausbeute beträgt im maximum 30% der angewandten Chloressigsäure.

Die Thiacetsäure wurde genau nach dem Verfahren von *Ulrich* (Annal. 109 272) aus Phosphorpentasulfid und Eisessig bereitet und durch Fractioniren gereinigt. Die Ausbeute betrug ca. 25% vom angewandten Eisessig.

I.

Aldehyde und Thioglycolsäure.

Die Thioglycolsäure vereinigt sich im Allgemeinen viel leichter und energischer als die Merkaptane mit den Aldehyden. Wendet man die Thioglycolsäure in möglichst wasserfreiem Zustande an, so resultiren in vielen Fällen beim Stehen des Gemisches unter Wärmeentwicklung und gleichzeitigem Wasseraustritt Verbindungen.

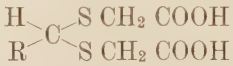
$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C=O + 2\,CH_2\,HS\,COOH =$$

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} S\,CH_2\,COOH \\ S\,CH_2\,COOH \end{matrix} + H_2O;$$

Die Erwärmung ist beim Vermischen von reinem Acetaldehyd und Thioglycolsäure so stark, dass der Aldehyd in heftiges Sieden kommt. Ob hierbei zuerst Additionsproducte entstehen, welche durch eine wasserentziehende Wirkung der Thioglycolsäure in Substitutionsverbindungen übergehen, lässt sich schwer nachweisen. In vielen Fällen, besonders bei festen Aldehyden genügt Erwärmen allein, oder kurzes Einführen von trockenem Salzsäuregas oder Versetzen mit trockenem Chlorzink zur Einleitung der Reaction. Bei Anwendung wasserhaltiger Thioglycolsäure wird die Reaction, je nach dem Wassergehalte, entweder verzögert oder sie tritt gar nicht ein. In allen Fällen gelingt die Vereinigung, bei nicht zu grossem Wassergehalte der Thioglycolsäure, leicht, durch längeres Einleiten von trockenem Salzsäuregas, wobei starke Erwärmung auftritt, oder durch Versetzen mit geschmolzenem Chlorzink, wobei die Vereinigung unter allmählicher Wärmeentwicklung vor sich geht. Durch die oft plötzlich eintretende starke Erwärmung beim Durchleiten von Salzsäuregas kann es mitunter nicht vermieden werden, dass selbst bei starker Abkühlung des Gemisches tiefergreifende Wasserabspaltungen

eintreten, wobei schmierige Massen resultiren, aus welchem Grunde die Behandlung mit Chlorzink ersterm Verfahren vorzuziehen ist. Bei Furfurol geht selbst bei Abkühlung des Gemisches, ohne Zusatz von Salzsäuregas oder Chlorzink, die Reaction soweit, dass mehrere Produkte neben einander entstehen. Zweckmässig ist es, einen Ueberschuss von Thioglycolsäure anzuwenden. Letzterer lässt sich in den meisten Fällen nach Beendigung der Reaction durch Auswaschen mit kaltem Wasser, Concentriren des Filtrates und Ausschütteln mit Aether wiedergewinnen.

Die allgemeine Formel für diese Verbindungen ist



Das Product aus Acetaldehyd und Thioglycolsäure

ist als Aethylidendithioglycolsäure zu bezeichnen, die entsprechende Verbindung des Benzaldehyd als Benzylidendithioglycolsäure, während die Verbindung aus dem Zimmtaldehyd und der Thioglycolsäure, Zimmtaldehyddithioglycolsäure zweckmässig benannt wird. Die hierher gehörigen Substanzen bilden starke zweibasische Säuren. Mit concentrirter Salzsäure zerfallen sie beim Kochen unter Rückbildung der Thioglycolsäure und des entsprechenden Aldehyd. Durch diese Eigenschaft unterscheiden sich die aus der Thioglycolsäure gebildeten Producte von den aus den Merkaptanen gewonnenen Verbindungen, welche durch Säuren so wenig als durch Alkalien zerlegt werden. Vergleiche (*Baumann* Ber. d. d. ch. G. XVIII 884). In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit braunrother Färbung, beim Erwärmen entwickelt diese Lösung schweflige Säure. Rauchende Salpetersäure bewirkt lebhafte Verpuffung, unter Bildung von Schwefelsäure, Essigsäure und der dem Aldehyd entsprechenden Säure. Mit Jodmethyl oder Jodaethyl bilden diese Verbindungen keine Additionsprodukte. Brom in Chloroform gelöst, wirkt auf

die ebenfalls in Chloroform gelösten Verbindungen substituirend ein, nach dem Verdunsten des Chloroform hinterbleiben meist gelblich gefärbte amorphe oder ölige Produkte, welche Gemenge darstellen und nicht weiter untersucht wurden. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfallen sie unter Abgabe von Kohlensäure und Methylmerkaptan, während im Rückstand eine schwarze schmierige Masse bleibt. Die Verbindungen der Aldehyde der Fettreihe zeichnen sich durch grosse Löslichkeit in Wasser aus, während die aus den aromatischen Aldehyden gebildeten Produkte in kaltem Wasser schwer löslich sind, leichter dagegen in heissem und in Folge dessen sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht reinigen lassen. Alkohol und Aether nehmen schon in der Kälte reichliche Mengen auf, Chloroform nur in der Wärme, während Benzol und Petrolaether selbst beim Erwärmen nur wenig zu lösen vermögen.

Aethylidendithioglycolsäure.

Bringt man zu wasserfreier Thioglycolsäure Acetaldehyd vom Siedepunkte 21° C., so erwärmt sich das Gemisch so bedeutend, dass der Aldehyd in lebhaftes Sieden geräth, weshalb man zweckmässig abkühlt. Dampft man nach kurzem Stehen des Reactionsgemisches, ein, so hinterbleibt ein dickflüssiges Liquidum, welches jedoch bald im Schwefelsäureexsiccator erstarrt. Nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier kann die Verbindung aus heissem Chloroform umkrystallisirt werden. Sie bildet wenig ausgeprägte farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 107—108° C.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2215 g Substanz gaben 0,278 g Kohlensäure und 0,0986 g Wasser.

0,1958 g Substanz gaben 0,4345 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_6 H_{10} S_2 O_4$		Gefunden	
C · 72	34,28	34,22	
H · 10	4,76	4,94	
S · 64	30,47		30,51
O · 64	30,47		
210	99,98		

Benzylidendithioglycolsäure.

Diese Verbindung entsteht durch Zusammenbringen von Benzaldehyd mit einem Ueberschuss an Thioglycolsäure, nach mehrstündigem Stehen des Gemisches, unter allmählicher Wärmeentwicklung. Es resultirte hierbei eine amorphe weisse Masse, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen bei ca. 100° C. hinterblieb ein weisses Pulver, welches in wenig heissem Wasser gelöst, sich nach dem Erkalten als Oel abscheidet. Letzteres erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse. Aus der 20- 30fachen Menge heissen Wassers krystallisirt die Verbindung in wohlausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkte 123—124° C.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,269 g Substanz gaben 0,4772 g Kohlensäure und 0,1223 g Wasser.

0,1513 g Substanz lieferten 0,258 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{11} H_{12} S_2 O_4$		Gefunden	
C · 132	48,5	48,38	
H · 12	4,4	4,54	
S · 64	23,55		23,44
O · 64	23,55		
272	100,0		

Die Salze der Alkalien sowie des Ammonium, welche man durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit

den betreffenden Basen erhält, bilden amorphe sehr hygroskopische Verbindungen, welche sich wenig zur Analyse eignen.

Das neutrale Baryumsalz der Säure, dargestellt durch Versetzen einer alkoholischen Lösung mit Barytwasser, bis zur schwach alkalischen Reaction, bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches amorphes weisses Pulver.

0,2735 g des Salzes gaben beim Eindampfen mit Schwefelsäure und nachherigem Glühen 0,1545 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{11}\ H_{10}\ Ba\ S_2\ O_4$	Gefunden
Ba 33,6 %	33,3 %

Zur Darstellung des Kupfersalzes der Säure wurde dieselbe mit Natronlauge genau neutralisirt, sodann mit einem Ueberschuss an Kupfersulfat versetzt. Es schied sich hierbei ein grüner Niederschlag ab, dessen Farbe nach kurzem Stehen durch Grau in Schwarz überging, gleichzeitig trat der Geruch nach Benzaldehyd auf. Die Kupferbestimmung des gut über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages ergab 39,43 % Cu, während das neutrale Kupfersalz der Säure nur 18,96 % Cu verlangt. Zur weitern Charakterisirung des Niederschlages wurde ein Theil desselben in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die frei gewordene Säure mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug auf dem Wasserbade verdunstet. Es hinterblieb eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Säure vom Schmelzpunkte 100—101° C. Da Letzterer genau mit dem Schmelzpunkte der Dithioglycolsäure $\begin{matrix} CH_2\,S\,COOH \\ | \\ CH_2\,S\,COOH \end{matrix}$ übereinstimmt, so wurde die erhaltene Verbindung, welche selbst nicht die geringste Spur von Thioglycolsäure enthielt, durch Zink und Schwefelsäure reducirt. Der Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszuges gab nunmehr eine prachtvolle Thioglycolsäurereaction. Die erhaltene Säure war mithin die Dithioglycolsäure und das entsprechende Kupfersalz eine Kupferoxydulverbindung, welche 41,2 % Cu verlangt.

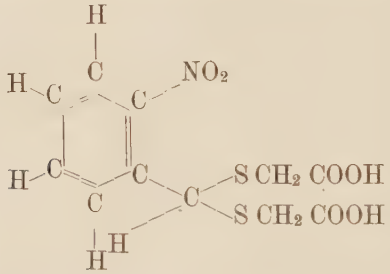
Es scheint demnach die Zersetzung des Natriumsalzes der Säure nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$C_6H_5CH(SCH_2COONa)_2 + 2\,CuSO_4 + H_2O =$$

$$C_6H_5CHO + \begin{matrix}SCH_2COOCu\\ |\\ SCH_2COOCu\end{matrix} + Na_2SO_4 + H_2SO_4;$$

Wie die Salze des Kupfers verhalten sich auch die Salze des Cobalt und Nickel, während die Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden auch beim Erwärmen sich nicht verändern.

O. Nitrobenzylidendithioglycolsäure.



Durch eine Lösung von O. Nitrobenzaldehyd in einem Ueberschuss von Thioglycolsäure wurde eine Zeitlang trocknes Salzsäuregas geleitet. Die Reaction geht hierbei unter mässiger Erwärmung vor sich. Das Reactionsprodukt erstarrt nach eintägigem Stehen krystallinisch. Die erhaltenen Krystalle wurden mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Chloroform konnte die Verbindung in farblosen Krystallen erhalten werden, welche sich am Lichte allmählich gelb färben. Sie ist in heissem Wasser löslich und scheidet sich nach dem Erkalten zum Theil als Oel ab, welches erst nach längerm Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 122—123° C.

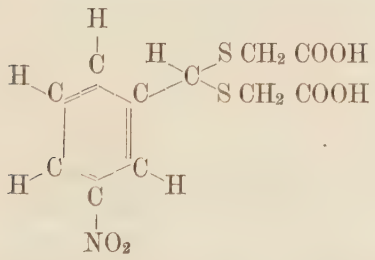
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1537 g Substanz gaben 0,2335 g Kohlensäure und 0,049 g Wasser.

0,1835 g gaben 0,2685 g Baryumsulfat. 0,2685 g Substanz gaben 11,5 cbcm Stickstoff bei 20° C und 775 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_{11}S_2NO_6$		Gefunden		
C · 132	41,64	41,43		
H · 11	3,47	3,6		
S · 64	20,19		20,1	
N · 14	4,41			4,4
O · 96	30,28			
317	99,99			

M. Nitrobenzylidendithioglycolsäure.



Der M. Nitrobenzaldehyd löst sich in wasserfreier Thioglycolsäure ziemlich leicht auf, jedoch tritt selbst nach längerem Stehen keine Reaction ein; leitet man dagegen in die Lösung nur kurze Zeit Salzsäuregas, so erstarrt dieselbe fast plötzlich unter starker Wärmeentwicklung, vortheilhafter ist jedoch auch hier die Anwendung von Chlorzink. Das Reactionsprodukt kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in fast weissen mikroscopischen Nadeln, aus heisser 10%tiger Essigsäure in festen Nadelaggregaten erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 129—130° C.

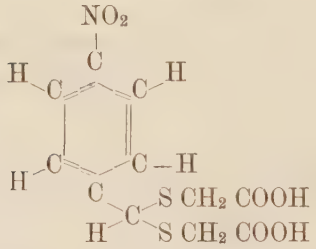
0,2135 g Substanz gaben 0,3272 g Kohlensäure und 0,071 g Wasser.

0,324 g gaben 12,8 cbcm Stickstoff bei 19° C und 735 mm Barometerstand.

0,1422 g lieferten 0,206 g Baryumsulfat.

Berechnet für C_{11} H_{11} S_2 NO_6		Gefunden	
C · 132	41,64	41,8	
H · 11	3,47	3,7	
S · 64	20,19	20,05	
N · 14	4,41		4,38
O · 96	30,28		
317	99,99		

P. Nitrobenzylidendithioglycolsäure.



Dieselbe bildet sich analog der Metanitroverbindung, ist etwas schwerer in Wasser löslich, wie die Letztere und krystallisirt aus demselben in glänzenden gelblich gefärbten Blättchen, während aus einer heissen Lösung in verdünnter Essigsäure, nach dem Erkalten, glänzende, gelbliche Nadeln ausschiessen. Der Schmelzpunkt liegt bei 161—162° C.

0,403 g Substanz gaben 0,6159 g Kohlensäure und 0,131 g Wasser.

0,2585 g gaben 10,6 cbcm Stickstoff bei 26° C und 741 mm Barometerstand.

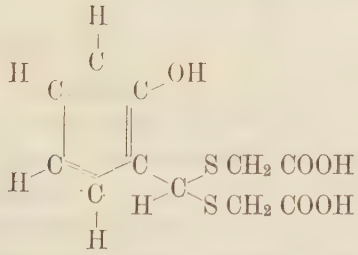
0,1549 g Substanz gaben 0,2355 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{11}\ H_{11}\ S_2\ NO_6$		Gefunden		
C · 132	41,64	41,68		
H · 11	3,47	3,62		
S · 64	20,19		20,23	
N · 14	4,41			4,42
O · 96	30,28			
317	99,99			

Beim Vermischen von Salicylaldehyd mit Thioglycolsäure tritt keine Erwärmung ein, das Gemisch bleibt selbst nach tagelangem Stehen flüssig. Beim Durchleiten von Salzsäuregas tritt jedoch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine energische Reaction ein, allein das so erhaltene Produkt stellt nach dem Behandeln mit Wasser eine amorphe gefärbte Masse dar, welche sich in Alkalien löst und nach Zusatz von Säuren anscheinend wieder unverändert ausgefällt wird. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt. Versetzt man hingegen das Gemisch der Componenten mit wenig geschmolzenem Chlorzink, so bildet sich beim Umrühren schon nach einiger Zeit unter schwacher Erwärmung eine feste Masse, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. In wenig heissem Wasser gelöst, krystallisirt die Verbindung nach dem Erkalten in wenig ausgeprägten Krystallkrusten. Sie stellt die

O. Oxybenzylidendithioglycolsäure

dar.



Dieselbe ist leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol, Petrolaether und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 147—148° C.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,2478 g Substanz lieferten 0,418 g Kohlensäure und 0,097 g Wasser.

0,1607 g gaben 0,2585 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{11}\ H_{12}\ S_2\ O_5$		Gefunden	
C · 132	45,83	46,	
H · 12	4,16	4,35	
S · 64	22,16		22,12
O · 80	27,77		
288	99,92		

Dieser Körper wurde dargestellt, um zu versuchen, ob eine Wasserabspaltung, wie bei der Bildung der Cumarsäure d. i. eine Lactonbildung leicht eintritt. Versuche mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid, trockner Salzsäure, ergaben indessen, dass die Säure nicht leicht eine weitere Wasserabspaltung erfährt, es wurde immer die unveränderte Säure wieder gewonnen.

Die

Zimmtaldehyddithioglycolsäure

entsteht analog der Benzylidendithioglycolsäure, beim Vermischen von Zimmtaldehyd und Thioglycolsäure, unter merklicher Erwärmung, während durch Einleiten von Salzsäuregas bedeutende Erhitzung eintritt, wobei eine schwärzliche schmierige Masse resultirt. Das durch spontane Einwirkung erhaltene feste Produkt wurde zuerst mit kaltem Wasser und nach dem Trocknen bei ca. 100° mit kaltem Benzol, in welchem dasselbe unlöslich ist, gewaschen. Aus viel heissem Wasser lässt sich die Ver-

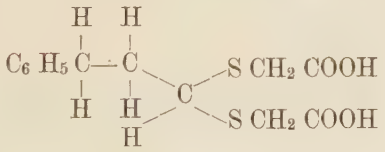
bindung leicht umkrystallisiren und bildet feine weisse, fast geruchlose Blättchen, welche bei 142—143° C. schmelzen. Aus verdünnter Essigsäure erhält man den Körper in blumenkohlartigen Nadelaggregaten.

0,2155 g Substanz gaben 0,4141 g Kohlensäure und 0,0956 g Wasser.

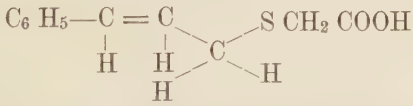
0,1575 g gaben 0,245 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{13}H_{14}S_2O_4$		Gefunden	
C · 156	52,34	52,49	
H · 14	4,7	4,93	
S · 64	21,48		21,4
O · 64	21,48		
298	100,0°		

Ein Versuch, durch Wasserstoffaddition zur Zimmtaldehyddithioglycolsäure die entsprechende Hydroverbindung zu erhalten,



führte zu einem Körper, welcher nur noch einen Thioglycolsäurerest enthält, von der Formel:



Derselbe entsteht durch mehrstündiges Behandeln einer Lösung von Zimmtaldehyddithioglycolsäure in starker Kalilauge mit Zinkstaub, bei gewöhnlicher Temperatur. Nach dem Verdünnen des Gemisches mit Wasser wird filtrirt und aus dem Filtrate die Verbindung mit Salzsäure ausgefällt. Diese scheidet sich anfangs ölig ab, erstarrt jedoch nach einiger Zeit. Im Fil-

trate lässt sich nach Ausschütteln mit Aether und nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges die Thioglycolsäure direct nachweisen. Der erhaltene Körper wurde mit Wasser ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und aus viel heissem Petroläther umkrystallisirt; aus Letzterm scheidet er sich anfangs milchig ab, erstarrt jedoch bald krystallinisch. Aus der alkoholischen Lösung erhält man auf Wasserzusatz eine milchige Flüssigkeit, aus welcher sich beim Umrühren weisse, seideglänzende Blättchen absetzen vom Schmelzpunkte 76—77° C.

0,217 g Substanz gaben 0,238 g Baryumsulfat.

0,1468 g Substanz gaben 0,3395 g Kohlensäure und 0,081 g Wasser.

0,1899 g gaben 0,443 g Kohlensäure und 0,1045 g Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{12}SO_2$		Gefunden		
C · 132	63,44	63,1	63,62	
H · 12	5,77	6,1	6,12	
S · 32	15,38			15,1
O · 32	15,38			
208	99,97			

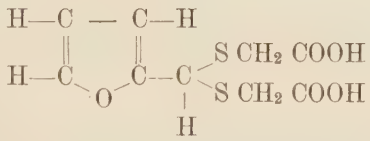
Versuche aus der Benzylidendithioglycolsäure durch Behandeln mit Zinkstaub zu einer der vorhin beschriebenen analog zusammengesetzten Verbindung zu gelangen, waren ohne Resultat, indem selbst nach tagelanger Einwirkung die Benzylidendithioglycolsäure sich durch Salzsäure fast quantitativ wieder abschied, auch liessen sich im Filtrate hiervon nur geringe Spuren Thioglycolsäure nachweisen.

Furfurol und Thioglycolsäure.

Beim Mischen von Furfurol mit Thioglycolsäure tritt eine bis 90° C gehende Erwärmung ein, gleichzeitig färbt sich das Gemisch braun bis schwarz und erstarrt nach einiger Zeit zu einer verkohlten zuckerähnlichen Masse, welche auf keine Weise gereinigt werden konnte. Selbst beim Abkühlen des Gemisches

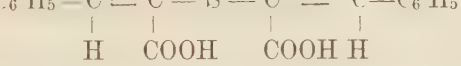
tritt, wenn auch in geringerm Masse, die Bildung obigen Produktes auf. Dasselbe ist in Chloroform leicht löslich und scheidet sich auf Zusatz von Petrolaether in mehr oder weniger grosser Reinheit ab. Es gelang durch häufiges Auflösen in Chloroform und Wiederfällen mit Petrolaether eine Verbindung zu erhalten, welche jedoch noch immer nicht den Anspruch auf völlige Reinheit machen durfte. Dieselbe schmilzt bei 104—105° C., wobei gleichzeitige Zersetzung unter Braunfärbung auftritt. Letztere entsteht jedoch auch schon durch längeres Erhitzen bei Temperaturen unter 100° C.

Eine Schwefelbestimmung ergab 22,8% Schwefel, während die Theorie für



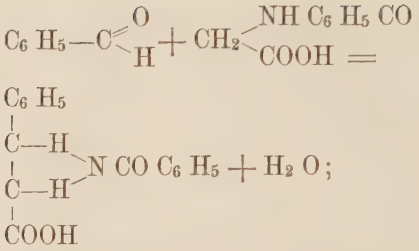
24,52% verlangt.

Eine Mittheilung von J. M. *Lovén* (Ber. d. d. ch. G. XVIII 3242) über die Synthese einer schwefelsubstituirten Zimmtsäure,

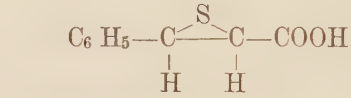


welche derselbe durch Condensation von Thiodiglycolsäure

mit Benzaldehyd nach der Perkinschen Reaction erhielt, mehr aber noch die Versuche von *Pöchl* (Ber. d. d. chem. G. XVI 2815 ebend. XVIII 1183), welcher nach derselben Reaction zu Condensationsprodukten des Benzaldehydes mit der Hippursäure gelangte, z. B.



veranlassten mich zu dem Versuche, durch Einwirkung eines Moleküles Thioglycolsäure auf ein Molekül Benzaldehyd, nach demselben Verfahren, zu folgender Verbindung zu gelangen, welche die geschwefelte Phenylglycidsäure darstellen würde.



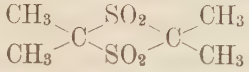
Die Versuche ergaben jedoch als stetiges Endresultat, neben unverändertem Benzaldehyd, die schon vorhin beschriebene Benzylidendithioglycolsäure, welche durch den Schmelzpunkt als solche erkannt wurde.

Oxydationsversuche.

Ueber die Darstellung von Oxydationsprodukten der im Eingang Dieses erwähnten geschwefelten Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren liegen bis jetzt nur spärliche Mittheilungen vor.

J. Guareschi (Annal. 221 301—313), welcher den trimolecülaren Thioacetaldehyd der Einwirkung einer Permanganatlösung unterwarf, erhielt als Hauptoxydationsprodukt Aethylidendisulfonsäure. Bei Anwendung von Zinkpermanganat lieferte der Thioaldehyd als Oxydationsprodukt Schwefelsäure, Essigsäure und zwei Oxysulfüre von der Formel: $C_6 H_{12} S_3 O_5$ und $C_6 H_{12} S_3 O_4$. *Autenrieth* (Ber. d. d. ch. G. XX 373), welcher das von *Wislicenus* dargestellte Duplosulfaceton ebenfalls mit Permanganat nach der

von *Baumann* benutzten Methode (Ber. d. d. ch. G. XIX 2806) oxydirte, gelangte zu einem Disulfon von der Formel:



Von den Substitutionsprodukten des Schwefelwasserstoffs lassen sich bekanntlich die Merkaptane leicht in die entsprechenden Sulfosäuren überführen, z. B. das Phenylmerkaptan in die Benzolsulfosäure, weniger leicht gelingt die Umwandlung der Thioglycolsäure in die Sulfoessigsäure $CH_2\ SO_2\ OH\ COOH$, während die Oxydation von substituirten Merkaptanresten ziemlich glatt verläuft. So geht z. B. die Thiophenylessigsäure $CH_2\ (S\ C_6\ H_5)\ COOH$ leicht durch Permanganat in die Phenylsulfacetsäure über $CH_2\ (SO_2\ C_6\ H_5)\ COOH$, das Aethylenschwefelphenyl in das Phenylaethylensulfon

$$C\ H_2\ SO_2\ C_6\ H_5$$

$$C\ H_2\ SO_2\ C_6\ H_5$$

Letztere Verbindung erhielt *Otto* auch durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Aethylenbromid. Während jedoch in letzterm Körper die sulfonirten Reste an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, gelang es *Baumann und Escales* (Ber. d. d. ch. G. XIX 2806 ebend. 2814), auch solche Disulfone darzustellen, welche die Sulfonreste an *einem* Kohlenstoffatom angelagert enthalten.

Dieselben entstehen durch Oxydation der früher erwähnten Merkaptanderivate der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit Permanganat und zwar tritt bei den Ketonsäureverbindungen eine gleichzeitige Abspaltung von Kohlensäure aus der Carboxylgruppe ein. Sie besitzen die allgemeinen Formeln

und sind im Gegensatz zu den oben erwähnten Disulfonen sehr beständig gegen Alkalien.

Die Leichtigkeit, mit welcher sowohl die Thioglycolsäure als auch die Dithioglycolsäure sich durch Oxydationsmittel in die Sulfoessigsäure überführen lassen, gab Veranlassung, auch die vorhin beschriebenen Aldehydverbindungen der Thioglycolsäure einer Oxydation zu unterwerfen. Die Voraussetzung, dass hierbei der Rest — S CH_2 COOH in den Rest — SO_2 CH_2 COOH übergeführt würde, bestätigte sich jedoch nicht, denn diese Körper zerfallen vollständig, indem Kohlensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, die dem Aldehyd entsprechende Säure und vielleicht noch geringe Mengen Sulfoessigsäure entstehen. Dagegen gelang es, unter Anwendung einer Permanganatlösung von der Verdünnung 1 : 500 – 600, unter Abspaltung von Kohlensäure aus der Carboxylgruppe das Dimethylsulfon des dem Aldehyd entsprechenden Kohlenwasserstoffs darzustellen.

Diese Oxydation verläuft in folgender Weise:

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} S\,CH_2\,COOH \\ S\,CH_2\,COOH \end{matrix} + O_4 =$$

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} SO_2\,CH_3 \\ SO_2\,CH_3 \end{matrix} + 2\,CO_2 :$$

Escales (Ber. d. d. ch. G. XIX 2814), welcher die Phenylmerkaptolbrenztraubensäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} S\,C_6\,H_5 \\ S\,C_6\,H_5 \end{matrix}$$

der Oxydation mit Permanganatlösung unterwarf, erhielt ebenfalls unter Kohlensäureabspaltung das Phenyldisulfon des Aethylidens

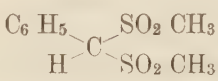
$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} SO_2\,C_6\,H_5 \\ SO_2\,C_6\,H_5 \end{matrix}$$

Es scheint mithin gleichgültig zu sein, ob sich die Carboxylgruppe an dem *Merkaptanrest*, oder an dem *Carbonylkohlenstoffatom* befindet; in beiden Fällen wird dieselbe bei der Oxydation abgespalten.

Die Aethylidendithioglycolsäure bildet auch bei sehr starker Verdünnung die zuvor erwähnten Zersetzungsprodukte, unter Bildung von Schwefelsäure; die entsprechende Benzylidenverbindung spaltet zum Theil Kohlensäure ab und geht in das Disulfon über, zum Theil wird sie unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt. Die Einzelheiten des Verfahrens sind folgende:

Zu einer Lösung von 4,0 Permanganat in ca. 1000 cbm Wasser wurde eine verdünnte wässerige Lösung von 2,0 Benzylidendithioglycolsäure zugefügt und tüchtig umgeschüttelt. Hierbei tritt eine lebhafte Kohlensäureentwicklung ein und der Manganniederschlag setzt sich schnell ab. Beim Eindampfen des klaren Filtrates schiessen bei einer Concentration von ca. 100 cbm, Krystalle des Disulfon aus, deren Menge nach dem Erkalten noch zunimmt. Es wurde aus 2,0 Säure ca. 0,8 g Disulfon erhalten. In dem Filtrate hiervon konnte sowohl Benzoesäure, Schwefelsäure und schweflige Säure nachgewiesen werden.

Das Dimethylsulfon des Benzylidens



bildet aus heissem Alkohol krystallisirt, feine Nadeln, welche in heissem Wasser leicht löslich, in warmem Aether dagegen wenig löslich sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei 162—163° C.

0,312 g Substanz gaben 0,498 g Kohlensäure und 0,139 g Wasser.

0,148 g Substanz gaben 0,277 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_9 H_{12} S_2 O_4$			Gefunden	
C · 108	43,5		43,6	
H · 12	4,8		4,9	
S · 64	25,8			25,7
O · 64	25,8			
248	99,9			

Zur Identificirung dieser Verbindung mit dem aus dem Dithiomethylbenzyliden durch Oxydation darstellbaren Disulfon wurde Ersteres durch Einleitung von Salzsäuregas in ein Gemisch von Benzaldehyd mit überschüssigem Methylmerkaptan gewonnen. Das so erhaltene Produkt stellt nach dem Reinigen mit kalihaltigem Wasser eine farblose, nicht unangenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche die äussern Eigenschaften dieser von *Baumann* dargestellten und beschriebenen Körperklasse besitzt. Dasselbe wurde zur Ueberführung in das Disulfon mit 5 %tiger Permanganatlösung, unter tropfenweisem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure, geschüttelt. Dem Manganniederschlage konnte durch Auskochen mit Wasser eine erhebliche Menge einer festen Verbindung entzogen werden, welche sowohl durch den Schmelzpunkt, als auch durch die Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien sich als vollkommen identisch mit dem aus der Benzylidendithioglycolsäure erhaltenen Disulfon erwies. Von einer Analyse wurde deshalb abgesehen. Ausser diesem Disulfon wurden noch dargestellt das Dimethylsulfon des meta und paranitrobenzylidens, aus den entsprechenden Dithioglycolsäureverbindungen. Ersteres krystallisirt aus heisser verdünnter Essigsäure in feinen, etwas gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 178—179° C. Die Schwefelbestimmung ergab 21,85 % Schwefel, während die Theorie 21,9 % verlangt.

Die Paranitroverbindung krystallisirt aus heissem Wasser in feinen gelblich gefärbten Nädelchen vom Schmelzpunkte 247—248° C. Die Schwefelbestimmung ergab 22,0 % Schwefel.

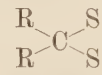
II.

Ketone und Thioglycolsäure.

Beim Mischen von Ketonen mit Thioglycolsäure tritt keine Erwärmung ein, das Gemisch bleibt selbst nach tagelangem Stehen flüssig; leitet man hingegen Salzsäuregas durch dasselbe,

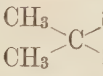
so tritt starke Erwärmung, unter gleichzeitigem Austritt von Wasser ein. Auch hier gelingt die Vereinigung leicht durch Chlorzink. Eine Verbindung des Benzophenon mit der Thioglycolsäure konnte nur durch Erwärmen des Gemisches mit Chlorzink auf ca. 150° C. erzielt werden.

Diese Körper besitzen die allgemeine Formel:



Ich habe dieselben nach dem dem Ketone entsprechenden Kohlenwasserstoff benannt, z. B. das Produkt aus Aceton und Thioglycolsäure Dimethylmethylendithioglycolsäure etc. Sie bilden ohne Ausnahme feste, gut krystallisirende Körper, welche beim Erhitzen oberhalb ihres Schmelzpunktes unter Abspaltung von Kohlensäure und Methylmerkaptan sich zersetzen, auch in ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure, sowie gegen Kalilauge mit den Aldehydderivaten übereinstimmen.

Dimethylmethylendithioglycolsäure.



Dieselbe wurde erhalten beim Durchleiten von trockenem Salzsäuregas durch das Gemisch der Componenten. Der nach dem Erkalten sich abscheidende Krystallbrei wurde abgepresst und aus heissem Chloroform mehrmals umkrystallisirt. Sie bildet wasserhelle Krystalle vom Schmelzpunkte 126—127° C.

0,3264 g Substanz gaben 0,4488 g Kohlensäure und 0,162 g Wasser.

0,174 g Substanz gaben 0,362 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_7 H_{12} S_2 O_4$		Gefunden	
C · 84	37,55	37,47	
H · 12	5,35	5,52	
S · 64	28,55		28,6
O · 64	28,55		
224	100,0		

Das Baryumsalz der Säure wurde dargestellt durch Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Barytwasser und Ausfällen des entstandenen Salzes mit starkem Alkohol. Es bildet ein in Wasser leicht lösliches, weisses, amorphes Pulver. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

0,395 g Substanz gaben 0,253 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_7 H_{10} Ba S_2 O_4$		Gefunden
Ba	38,1	38,00

Methylphenylmethylendithioglycolsäure.

Die Vereinigung des Acetophenon mit der Thioglycolsäure geht sowohl mit Salzsäuregas, als auch mit Chlorzink in glatter Weise vor sich. Das Produkt wurde zur Reinigung mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem Wasser, in welchem es leicht löslich ist, umkrystallisirt. Es bildet feine farblose Nadeln, welchen noch ein schwacher Geruch nach Acetophenon anhaftet. Aus heissem Chloroform krystallisirt es in harten, durchsichtigen, vollkommen geruchlosen Krystallen, aus heisser, verdünnter Essigsäure in blumenkohlartigen Nadelaggregaten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 135—136° C.

0,392 g Substanz gaben 0,7257 g Kohlensäure und 0,1739 g Wasser.

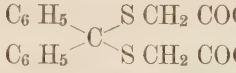
0,1933 g Substanz gaben 0,317 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{12} H_{14} S_2 O_4$			Gefunden	
C	144	50,37	50,49	
H	14	4,89	4,93	
S	64	22,37		22,5
O	64	22,37		
	286	99,98		

Das Baryumsalz dieser Säure wurde durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung mit Barytwasser dargestellt. Es bildet ein in heissem Wasser schwer lösliches, weisses amorphes Pulver. 0,3757 g Substanz gaben 0,205 g Baryumsulfat.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}\ H_{12}\ S_2\ O_4\ Ba$	
Ba 32,51 %	32,2 %

Diphenylmethylendithioglycolsäure.



Diese Säure entsteht nur beim Erhitzen von Benzophenon mit Thioglycolsäure, nach Zusatz von geschmolzenem und gepulvertem Chlorzink, auf ca. 150° C. Das nach dem Erkalten erstarrende Reactionsprodukt wurde mit wässriger Natriumcarbonatlösung gekocht, wobei unverändertes Benzophenon und Zinkcarbonat zurückblieben. Aus dem Filtrate liess sich die freie Säure durch Salzsäure oder Schwefelsäure in Form eines voluminösen Niederschlages abscheiden, welcher nach genügendem Auswaschen mit Wasser getrocknet wurde. Aus heisser verdünnter Essigsäure konnte die Verbindung in gut ausgebildeten farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 175—176° C. gewonnen werden. Dieselben zersetzen sich schon beim Schmelzen unter Abgabe von Kohlensäure und Merkaptan. Sie sind in heissem Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in warmem Alkohol und Aether, sowie in heisser concentrirter und verdünnter Essigsäure. 0,193 g Substanz gaben 0,415 g Kohlensäure und 0,08 g Wasser. 0,1145 g Substanz gaben 0,1536 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{17}\ H_{16}\ S_2\ O_4$			Gefunden	
C · 204	58,6		58,64	
H · 16	4,6		4,6	
S · 64	18,4			18,43
O · 64	18,4			
348	100,0			

Das Chinon sowohl wie das Antrachinon zeigen der Thioglycolsäure gegenüber ein verschiedenes Verhalten wie gegen Hydroxylamin. Schon beim Auflösen von Chinon in wasserfreier Thioglycolsäure tritt eine Umwandlung des Erstern zu Hydrochinon ein, während die Thioglycolsäure in die Dithioglycolsäure übergeht.

$$C_4 H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} + 2\, CH_2\, HS\, COOH =$$

$$C_6 H_4 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2\, S\, COOH \\ | \\ CH_2\, S\, COOH \end{matrix}$$

Das Antrachinon dagegen geht erst bei starker Erhitzung auf 200—250° C. zum Theil in das Antrahydrochinon über, welches aus dem alkalischen Auszuge durch Salzsäure in gelben Flocken ausfällt.

Oxydationsversuche.

Wenn es auch nach den früher beschriebenen Oxydationsversuchen nicht wahrscheinlich erschien, dass die Ketonverbindungen der Thioglycolsäure die entsprechenden disulfonirten Säuren liefern würden, so konnte doch erwartet werden, dass dieselben unter Abspaltung von Kohlensäure aus der Carboxylgruppe Disulfone geben würden. Beides ist nicht der Fall. Es mögen die Oxydationsversuche in sauerer oder alkalischer Lösung mit 5 %tiger oder stark verdünnter Permanganatlösung angestellt werden, immer tritt ein vollständiger Zerfall des Moleküles, unter Rückverwandlung in das Keton, Oxydation des Schwefel zu Schwefelsäure und Bildung von Essigsäure ein. Das Ausbleiben der Kohlensäureentwicklung sowie das Auftreten des aus der Acetophenonverbindung sich abspaltenden, schon durch seinen charakteristischen Geruch leicht als solches erkennbaren Acetophenon, lassen über den Verlauf der Oxydation keinen Zweifel. Weder aus dem Filtrate, vom Manganniederschlag, noch

aus dem wässerigen oder alkoholischen Auszuge des Letztern konnte eine Spur Disulfon erhalten werden. Die Oxydation scheint demnach im Wesentlichen nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} S\,CH_2\,COOH \\ S\,CH_2\,COOH \end{matrix} + O_6 + 3\,H_2O =$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C = O + 2\,CH_3\,COOH + 2\,H_2\,SO_4\,;$$

Durch einen Gegenversuch, welcher die Darstellung des Disulfon aus der Methylmerkaptanverbindung des Acetophenon bezweckte, konnte dieser Körper leicht erhalten werden, jedoch verläuft auch hier die Oxydation zum grössten Theile unter Rückbildung von Acetophenon.

Das Disulfon:

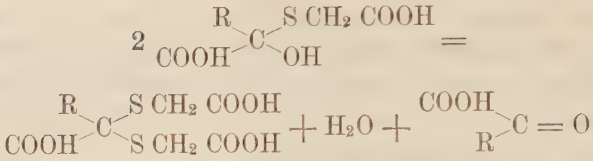
$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6\,H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} SO_2\,CH_3 \\ SO_2\,CH_3 \end{matrix}$$

schmilzt bei 133—134° C. und zeigt in seinem Verhalten alle dieser Körperklasse eigenthümlichen Merkmale. Die Schwefelbestimmung ergab 24,25 % S, während die Theorie 24,42 % verlangt.

III.

Ketonsäuren und Thioglycolsäure.

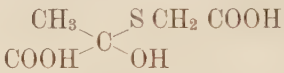
Die Ketonsäuren zeigen der Thioglycolsäure gegenüber ein analoges Verhalten wie gegen Merkaptane, so zwar, dass die α-Ketonsäuren mit derselben zunächst unter Wärmeentwicklung Additionsverbindungen liefern, welche beim Erwärmen und gleichzeitigen Durchleiten von Salzsäuregas, unter Abspaltung der Ketonsäure und Wasser, in die den vorhin beschriebenen Verbindungen analog zusammengesetzten Säuren übergehen:



Auch bezüglich ihrer leichten Zersetzbarkeit stimmen diese Additionsverbindungen mit den aus den Merkaptanen erhaltenen überein, indem sie mit Wasser, besonders beim Erwärmen wieder in ihre Componenten zerfallen.

Die

Brenztraubensäure-Thioglycolsäure



bildet ein in kaltem wasserfreiem Aether nahezu unlösliches krystallinisches Pulver. In heissem wasserfreiem Aether ist dieselbe ziemlich löslich und krystallisirt nach dem Erkalten in undeutlichen kleinen Krystallen aus. In Wasser und Alkohol löst sie sich leicht, zerfällt jedoch in diesen Lösungen besonders beim Erwärmen wieder in ihre Bestandtheile.

Der Schmelzpunkt liegt bei 109—110° C.

0,2743 g Substanz lieferten 0,332 g Kohlensäure und 0,116 g Wasser.

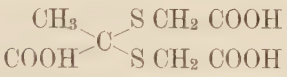
0,1309 g Substanz gaben 0,171 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_5 H_8 SO_5$			Gefunden	
C	60	33,3	33	
H	8	4,4	4,7	
S	32	17,7		17,9
O	80	44,6		
	180	100		

Leitet man durch ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von 1 Mol. Brenztraubensäure und 2 Mol. Thioglycolsäure

einige Zeit lang trockenes Salzsäuregas, so bildet sich unter Wasseraustritt die

Brenztraubensäuredithioglycolsäure



Nachdem das Reactionsprodukt zur Entfernung der Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft worden, wurde der Rückstand mit Chloroform verrieben; hierdurch schied sich ein gelblich gefärbtes Pulver ab, welches mit Chloroform und nachher mit kaltem wasserfreiem Aether gewaschen und bei 100° C. getrocknet wurde. Aus einer Lösung in gewöhnlichem Aether konnte das Präparat, nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum, in farblosen Krystallkrusten erhalten werden. Es bildet eine starke dreibasische Säure. Der Schmelzpunkt liegt bei 161—162° C. In seinem Verhalten gegen Salzsäure, Kalilauge und concentrirter Schwefelsäure stimmt es mit den oben beschriebenen Aldehyd- und Ketonverbindungen überein, ebenso durch seine Zersetzung beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

0,2414 g Substanz gaben 0,2952 g Kohlensäure und 0,0881 g Wasser.

0,1783 g Substanz gaben 0,323 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_7 H_{10} S_2 O_6$		Gefunden	
C · 84	33,07	33,3	
H · 10	3,93	4,0	
S · 64	25,2		25,0
O · 96	37,8		
254	100		

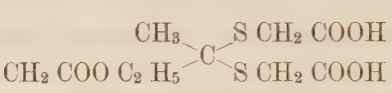
Das Baryumsalz der Säure wurde durch Neutralisiren einer wässerigen Lösung mit Barytwasser und Fällen des gebildeten Salzes mit Alkohol erhalten. Es bildet ein in Wasser leicht lösliches amorphes Pulver.

0,5275 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab 0,389 g Baryumsulfat.

Berechnet für	Gefunden
$(C_7\ H_7\ S_2\ O_6)_2 Ba_3$	
Ba 44,5	44,3

Die Salze der Schwermetalle erleiden die bei der Benzylidendithioglycolsäure schon beschriebene Zersetzung, indem unter Rückbildung von Brenztraubensäure, Salze der Dithioglycolsäure entstehen.

Acetessigester-Dithioglycolsäure.



Durch ein Gemisch von reinem Acetessigester mit überschüssiger Thioglycolsäure wurde einige Zeit lang trockenes Salzsäuregas geleitet, wobei sich unter Wärmeentwicklung ein dickflüssiges Produkt bildete, welches nach dem Lösen in Wasser mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade hinterblieb ein öliger Rückstand, welcher nach mehrstündigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Zur Entfernung von anhaftender Thioglycolsäure wurde das Produkt mit kaltem Wasser, in welchem es im krystallinischen Zustande nur wenig löslich ist, gewaschen, sodann wieder im Vacuum getrocknet. Durch Auflösen in wenig heissem wasserfreiem Aether und Versetzen mit viel Petroläther schied sich die Verbindung als Oel ab, welches sehr bald zu einer Krystallkruste erstarrte. Das Präparat stellt ein weisses Krystallpulver dar, welches in warmem Wasser leicht löslich ist, ebenso in kaltem Alkohol und Aether, fast unlöslich in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 95—96° C.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,217 g Substanz gaben 0,3214 g Kohlensäure und 0,1103 g Wasser.

0,2213 g Substanz gaben 0,346 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_{16}S_2O_6$		Gefunden	
C · 120	40,54	40,4	
H · 16	5,4	5,65	
S · 64	21,62		21,5
O · 96	32,43		
296	99,99		

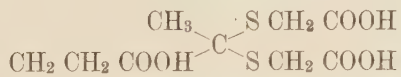
Das Baryumsalz bildet ein amorphes in Wasser lösliches Pulver.

0,3993 g Substanz gaben 0,216 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_{14}BaS_2O_6$	Gefunden
Ba 31,76	31,81

Zum Zwecke der Abspaltung des mit dem Ketoncarboxyl verbundenen Alkylrestes wurde die Verbindung mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade verseift und der Rückstand nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Aether ausgeschüttelt. In dem Verdunstungsrückstande des ätherischen Auszuges konnte jedoch neben unverändertem Ausgangsprodukt als wesentliches Spaltungsprodukt nur Thioglycolsäure nachgewiesen werden. Es unterscheidet sich mithin diese Verbindung von der vorhin beschriebenen Brenztraubensäuredithioglycolsäure, welche sich durch grosse Beständigkeit gegen Alkalien auszeichnet.

Lävulinsäuredithioglycolsäure.



Beim Mischen der Componenten tritt keine Erwärmung ein. Die Bildung des Condensationsproduktes geht leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, beim längern Einleiten von Salzsäuregas vor sich. Nach eintägigem Stehen ist das Reaktionsprodukt krystallinisch erstarrt. Das erhaltene Krystallpulver wurde durch Absaugen getrocknet, in warmem Aether

gelöst, die Lösung im Vacuum eingedunstet, der Rückstand mit wasserfreiem Aether gewaschen und aus der zehnfachen Menge heissen Wassers umkrystallisirt. Die Verbindung bildet Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 153—154° C. Sie ist im Gegensatz zu der Acetessigesterdithioglycolsäure beim Kochen mit Alkalien sehr beständig und kann nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure durch Aether wieder unverändert ausgezogen werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,196 g Substanz gaben 0,317 g Baryumsulfat.

0,1999 g Substanz gaben 0,281 g Kohlensäure und 0,095 g Wasser.

Berechnet für $C_9 H_{14} S_2 O_6$		Gefunden	
C · 108	38,26	38,33	
H · 14	4,96	5,28	
S · 64	22,69		22,4
O · 96	34,03		
282	99,94		

Diacetylbernsteinsäureester und Thioglycolsäure.

Leitet man durch eine Lösung von Diacetylbernsteinsäureester in überschüssiger Thioglycolsäure einige Zeit lang Salzsäuregas, so wird das Gemisch dickflüssig, gleichzeitig tritt eine merkliche Erwärmung ein. Nach dem Versetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser geht der Ueberschuss der Thioglycolsäure in Lösung, während ein in Wasser unlöslicher öliger Körper zurückbleibt, welcher durch häufiges Schütteln mit Wasser vollständig von Thioglycolsäure und Salzsäure befreit wurde. Derselbe löste sich in Natriumcarbonatlösung, wobei eine geringe Menge unveränderten Diacetylbernsteinsäureesters zurückblieb. Aus dem klaren Filtrate wurde die Verbindung wieder durch Salzsäure abgeschieden, mit Wasser vollkommen ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie bildet eine fast farblose, durchsichtige, zähflüssige Masse, welche in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Allmählich erstarrt

dieses Oel zu einer blättrigen Krystallmasse. Die Analyse lieferte indessen keine Zahlen, welche für eine einheitliche Substanz stimmten. Der Schwefelgehalt beträgt nur 9—10,5 %. Es geht hieraus hervor, dass die Einwirkung der Thioglycolsäure auf den Diacetylbernsteinsäureester anders verläuft, als bei den bisher beschriebenen Reaktionen.

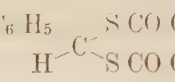
Zur weitern Charakterisirung des Produktes wurde dasselbe mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift, der Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure sauer gemacht, wobei eine Verbindung in feinen Nadeln ausfiel. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde dieselbe gereinigt. Der Schmelzpunkt, welcher bei 230—231° C. liegt, sowie die Elementaranalyse liessen darüber keinen Zweifel, dass das erhaltene Produkt die Carbopyrotritarsäure sei. In dem Filtrate liess sich die Thioglycolsäure sehr leicht nachweisen.

Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Oel ebenfalls unter Abspaltung von Thioglycolsäure, wobei eine esterartige Verbindung zurückbleibt, welche durch Verseifen ebenfalls Carbopyrotritarsäure liefert. Es kann deshalb mit einiger Sicherheit angenommen worden, dass sich zunächst bei Einleiten von Salzsäuregas in das Gemisch der Componenten aus dem Diacetylbernsteinsäureester der Carbopyrotritarsäureester bildet, welcher seinerseits sich mit einem Molekül Thioglycolsäure zu einem Additionsprodukte vereinigt.

Oxydationsversuche der Ketonsäureverbindungen der Thioglycolsäure verliefen ohne Resultat, indem diese Produkte selbst durch ganz verdünnte Permanganatlösung vollständig unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt werden.

Die Verbindungen der Carbonylderivate mit der Thiacetsäure sind meistens flüssig und lassen sich in Folge dessen sehr schwer rein darstellen. Ich konnte bis jetzt nur die Verbindung mit dem Benzaldehyd erhalten, welche ich als

Benzylidendithioacetyl



bezeichnete.

Mischt man Benzaldehyd mit Thiacetsäure, so tritt merkliche Erwärmung ein, jedoch bleibt das Gemisch auch nach wochenlangem Stehen flüssig; es scheint sich hierbei ein Additionsprodukt gebildet zu haben, welches jedoch nicht isolirt werden konnte. Beim Durchleiten von Salzsäuregas tritt von Neuem Erwärmung ein und nach dem Erkalten resultirt eine halbfeste Masse, welche nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier einen weissen Körper zurückliess. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Aether lässt sich die Verbindung in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 147—148° C erhalten, jedoch beträgt die Ausbeute im maximum 10% der angewandten Substanzen. Der Körper ist in Wasser ganz unlöslich, schwer löslich in kaltem Aether, leichter in warmem Aether und heissem Alkohol. Gegen Säuren und Alkalien ist er in der Kälte indifferent.

0,2047 g Substanz gaben 0,411 g Kohlensäure und 0,088 g Wasser.

0,149 g Substanz gaben 0,287 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{11}H_{22}S_2O_2$			Gefunden	
C	132	55	54,73	
H	12	5	4,97	
S	64	26,66		26,5
O	32	13,33		
	249	99,99		

Die schlechte Ausbeute bei der Darstellung des Benzylidendithioacetyl liessen die Vermuthung aufkommen, dass sich beim Einleiten von Salzsäuregas, aus zwei oder mehrern Molecülen Thiacetsäure in Folge von Substitution des Sauerstoffs der Acetylgruppe durch — $SCOCH_3$ Reste Verbindungen bilden könnten. Zum Zwecke der Darstellung solcher Verbindungen wurde längere Zeit durch Thiacetsäure Salzsäuregas geleitet, wodurch

jedoch nur unbedeutende Erwärmung hervorgerufen wurde. Beim Versetzen der Thiacetsäure mit geschmolzenem Chlorzink trat eine langsame Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, und begann nach einigen Stunden die Abscheidung von Krystallen, gleichzeitig färbte sich die Flüssigkeit gelbbraun. Nach ungefähr zwölfstündigem Stehen war die ganze Masse krystallinisch erstarrt, mit Ausnahme einer flüssigen Schicht, welche zum grössten Theile aus Essigsäure bestand. Die erhaltenen Krystalle wurden zur Entfernung des in geringer Menge anhaftenden Schwefelzink mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, hierauf mit starker Kalilauge gekocht und nach dem Auswaschen mit Wasser bei 100° C. getrocknet. Die Auflösung der trockenen, noch gelblich gefärbten Substanz in wenig warmem Chloroform wurde nunmehr mit viel Alkohol versetzt, wodurch sich ein fast weisser Körper ausschied, welcher schliesslich noch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Petroläther in vollkommen farb- und geruchlosem Zustande erhalten wurde. Aus heissem Petroläther krystallisirt die Verbindung bei langsamem Verdunsten in durchsichtigen farblosen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 223—224° C. Ueber denselben erhitzt, beginnt eine Sublimation von feinen Nadeln, jedoch nicht ohne geringe Zersetzung. Das Sublimat besitzt denselben Schmelzpunkt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2963 g Substanz gaben 0,3466 g Kohlensäure und 0,112 g Wasser.

0,1936 g Substanz gaben 0,2292 g Kohlensäure und 0,0723 g Wasser.

0,1825 g Substanz gaben 0,8485 g Baryumsulfat.

0,1507 g Substanz gaben 0,7025 g Baryumsulfat.

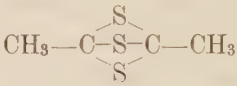
Berechnet für			Gefunden			
C_4	H_6	S_3	I	II	III	IV
C · 48		32	31,9	32,2		
H · 6		4	4,2	4,14		
S · 96		64			63,92	64,07
150		100				

Unter Berücksichtigung der sich aus obiger Zusammensetzung ergebenden Formel sowie der bei der Reaktion entstehenden Abscheidung von Schwefelwasserstoff und Essigsäure nahm ich Veranlassung, dem Bildungsprozesse folgende Gleichung zu Grunde zu legen:

$$4\ CH_3\ CO\ SH = 2\ CH_3\ CS\ SH + 2\ CH_3\ COOH;$$

$$2\ CH_3\ CS\ SH = C_4\ H_6\ S_3 + H_2\ S;$$

sowie der Verbindung selbst die Strukturformel:



und die Bezeichnung Aethenyltrisulfid.

Zur weitern Aufklärung des Prozesses wurde versucht, die analog zusammengesetzte Phenylverbindung darzustellen und zwar sowohl aus der Thiobenzoesäure, wie auch aus der Dithiobenzoesäure; auch durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Schwefelkalium hoffte ich zu einer der obigen analogen Verbindung zu gelangen, jedoch waren diese Versuche ohne jedes Resultat.

Da die Ausbeute bei der Darstellung der Thiacetsäure aus Eisessig und Phosphorpentasulfid höchstens die Hälfte der angewandten Menge Essigsäure beträgt, so lag die Annahme nahe, dass sich in dem Rückstande obige Verbindung befinden könne, gebildet durch die Einwirkung des gleichzeitig entstehenden Phosphorsäureanhydrides auf die Thiacetsäure. Ein Versuch ergab jedoch, dass dieses nicht der Fall ist, indem dem Rückstande durch Behandeln mit Wasser und nachträgliches Ausziehen mit heissem Alkohol keine Spur der Verbindung entzogen werden konnte. Ein Gegenversuch, welcher die Bildung der Verbindung durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf die Thiacetsäure bezweckte, war ohne Resultat; das Gemisch blieb selbst nach tagelangem Stehen flüssig und erstarrte erst allmählich nach Zusatz von Chlorzink.

Zur weitern Charakterisirung der Verbindung wurde dieselbe in zugeschmolzenem Glasrohre sowohl mit concentrirter alkoholischer Kalilauge, als auch mit concentrirter alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung erhitzt. Durch das Kalihydrat konnte dem Körper nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° C nur sehr wenig Schwefel entzogen werden, selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 200—220° C. war die abgespaltene Schwefelmenge noch nicht bedeutend; der grösste Theil der Substanz schied sich nach dem Verdünnen mit Wasser wieder unverändert ab. Fast ohne Einwirkung blieb Kaliumsulfhydratlösung, selbst nach sechsstündigem Erhitzen auf 200—220° C. Brom in Chloroformlösung wirkt auf das in Chloroform gelöste Trisulfid energisch substituirend ein. Je nach der Menge des angewandten Brom resultiren hierbei verschiedene Gemische von unverändertem Trisulfid und von Bromverbindungen. Durch einen Ueberschuss von Brom erhält man schliesslich ein gelbbraun gefärbtes Produkt. Dieses stellt ein Gemisch verschiedener bromhaltiger Körper dar, welche von einander zu trennen, mir trotz wiederholter, darauf abzielender Versuche nicht gelang.

Von grossem Interesse schien das Verhalten der Verbindung gegen Permanganatlösung. Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass die feingepulverte Substanz mit einer wässerigen Lösung von Permanganat (1 : 200) kräftig geschüttelt wurde, bis Entfärbung eintrat, worauf wieder eine neue Menge Permanganatlösung zugefügt wurde. Die Oxydation geht in der Kälte sehr langsam vor sich, rascher beim Erwärmen. Auf 1 g Substanz wurden etwa 3 g Permanganat verbraucht. Zweckmässig ist es, zur Beschleunigung der Oxydation etwas Essigsäure oder Schwefelsäure zuzufügen. Auch hier schreitet die Oxydation nebenher weiter, indem sich erhebliche Mengen Schwefelsäure bilden. Durch wiederholtes Auskochen des Manganniederschlages mit Wasser konnte das Oxydationsprodukt extrahirt werden, welches sich aus dem Filtrate nach dem Erkalten abscheidet und nach dem Trocknen durch Kochen mit Petroläther, in welchem es sehr schwer löslich ist, von etwa anhaftendem Trisulfid befreit wurde. Dasselbe stellt ein farbloses Pulver dar,

welches in heissem Eisessig löslich und sich nach dem Erkalten in wenig ausgeprägten kleinen Krystallen abscheidet.

Die Analyse des aus verschiedenen Darstellungen resultirenden Oxydationsproduktes lieferte folgende Zahlen:

0,2982 g Substanz gaben 0,284 g Kohlensäure und 0,0887 g Wasser.

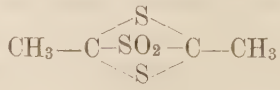
0,171 g Substanz gaben 0,1645 g Kohlensäure und 0,0517 g Wasser.

0,1485 g Substanz gaben 0,567 g Baryumsulfat.

0,1595 g Substanz gaben 0,6075 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_4 H_6 S_3 O_2$		Gefunden			
		I	II	III	IV
C · 48	26,37	26,03	26,2		
H · 6	3,29	3,3	3,29		
S · 96	52,74			52,5	52,4
O · 32	17,58				
182	99,98				

Aus der Zusammensetzung des Oxydationsproduktes geht hervor, dass nur *ein* Schwefelatom in die Sulfongruppe übergeführt worden ist, wofern man nicht annehmen will, dass *zwei* Schwefelatome in die Gruppe SO umgewandelt seien, eine Annahme, welche bis jetzt wenig für sich hat, aber in Betracht zu ziehen wäre, wenn es gelänge, alle drei Schwefelatome des Trisulfids in gleicher Weise mit Sauerstoff zu verbinden. Es ist mir nun niemals gelungen, das erste Oxydationsprodukt des Trisulfids weiter zu oxydiren, ohne dass völlige Zersetzung eintrat. Auch liess sich niemals neben dem von mir beschriebenen Körper ein anderes sauerstoffärmeres Oxydationsprodukt gewinnen. Schon diese Erfahrungen weisen darauf hin, dass die beiden Sauerstoffatome in dem Körper $C_4 H_6 S_3 O_2$ mit einem Schwefelatom in Verbindung sind, das heisst, dass derselbe ein Sulfon darstellt, welchem wahrscheinlich die Constitution:

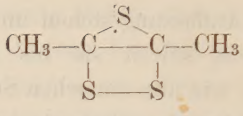


zukommt. Mit dieser Auffassung stehen im Einklange die Eigenschaften dieses Körpers, soweit sie bis jetzt ermittelt werden konnten. Derselbe ist, wie alle einfachen Sulfone (Körper, welche die SO_2 Gruppe nur einmal enthalten), beständig gegen Säuren und Alkalien. Ebenso wird er von Reduktionsmitteln, Natriumamalgan, Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung nicht verändert.

Als ich die Oxydationsversuche des Aethenyltrisulfid ausführte, konnte es noch fraglich erscheinen, ob es überhaupt möglich ist, mehr als einen SO_2 Rest mit zwei Kohlenstoffatomen in Verbindung zu bringen. Seitdem hat *Autenrieth* (Ber. d. d. ch. G. XX 373) gefunden, dass man einen Körper von der Constitution $(CH_3)_2 = C\begin{smallmatrix}\diagup SO_2 \diagdown \\ \diagdown SO_2 \diagup\end{smallmatrix}C = (CH_3)_2$ durch Oxydation des sogenannten Duplosulfaceton's leicht darstellen kann. Allerdings entstehen bei dieser Oxydation neben dem Disulfon beträchtliche Mengen von Schwefelsäure, wie bei der Oxydation des Aethenyltrisulfids. Es erfolgt also die Bildung der letztgenannten Sulfone nicht so glatt, wie die Entstehung der einfachen Sulfone, welche meist fast in der theoretischen Menge bei der Oxydation der einfachen Sulfide gewonnen werden.

Dass die Ueberführung von Sulfiden in Sulfone, welche eine grössere Zahl von zweimal an Kohlenstoff gebundenen Schwefelatomen enthalten, in anderer Weise und schwieriger verläuft, als bei einfachen Sulfiden, ist eine Erfahrung, welche durch die Oxydationsversuche *Guareschis* mit dem Trithioaldehyd schon bekannt geworden ist. Obgleich der Trithioaldehyd drei doppelt an Kohlenstoff gebundene Schwefelatome enthält, gelang es doch niemals, ein ihm entsprechendes Trisulfon darzustellen, welches die sonstigen Erfahrungen bei der Oxydation der Sulfide voraussehen liessen.

Dürfte man aus dem Umstande, dass aus dem Aethenyltrisulfid nur ein Monosulfon bei der Oxydation entsteht, den Schluss ziehen, dass nur ein doppelt an Kohlenstoff gebundener Schwefelatom vorhanden sei, so könnte man zur Aufstellung einer Formel für dasselbe gelangen, welche folgende Constitution ausdrückt:



Allein es ist mir nicht gelungen, Belege für eine derartige Auffassung dieses Körpers aus seinem Verhalten zu gewinnen. Wenn man auch absieht von der etwas umständlichen Beschaffung grösserer Mengen des Trisulfids, so hat die Untersuchung desselben doch namentlich mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass dieser Körper ausserordentlich wenig reactionsfähig ist. Dieses Verhalten zeigt sich auch gegen Jodalkyle; es gelingt nicht, durch Einwirkung der Letztern auf das Trisulfid, ein Additionspropukt zu erzielen.

Zusammenfassung.

1. Die meisten Aldehyde verbinden sich unter Erwärmung direkt mit der Thioglycolsäure zu Additionsprodukten, welche nicht isolirt werden können, während die Ketone diese Eigenschaft nicht mehr besitzen. α-Ketonsäuren geben leicht isolirbare, aber unbeständige Additionsprodukte mit der Thioglycolsäure, welche die β- und γ-Ketonsäuren nicht liefern.

2. Manche Aldehyde bilden beim Vermischen mit Thioglycolsäure unter Erwärmung direkt Substitutionsprodukte, in welchen der Aldehydsauerstoff durch zwei — S — CH_2 COOH Gruppen ersetzt ist. (Unterschied der Thioglycolsäure von den eigentlichen Merkaptanen.)

3. Die aus den aromatischen Aldehyden und der Thioglycolsäure entstandenen Produkte liefern bei der Oxydation unter Kohlensäureabspaltung Disulfone. Die aus der Thioglycolsäure und den Aldehyden der Fettreihe sowie den Ketonen und Ketonsäuren gebildeten Verbindungen können nicht oxydirt werden, ohne dass völlige Zersetzung eintritt. (Unterschied von den Merkaptanen s. o.)

4. Disulfone, in welchen mit einem der an Schwefel gebundenen Kohlenstoffatome eine Carboxylgruppe in Verbindung stände, lassen sich nicht darstellen. Bei der Oxydation der entsprechenden Sulfide tritt immer die Abspaltung von Kohlensäure ein.

5. Die Thiacetsäure kann wie die Merkaptane unter Wasseraustritt Verbindungen mit Aldehyden liefern, allein die Reaktion ist langsamer und unvollkommener, als bei den Körpern, welche einen Merkaptanrest enthalten.

6. Die Thiacetsäure erleidet bei der Einwirkung von Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur eine eigenthümliche Condensation unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Essigsäure, deren Produkt das Aethenyltrisulfid $(C_2 H_3)_2 S_3$ ist.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der medizinischen Facultät zu Freiburg i/Brsg. unter Leitung des Herrn *Prof. Dr. E. Baumann* ausgeführt. Diesem meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für die mir in Rath und That zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Ebenso meinem hochverehrten Lehrer Herrn *Prof. Dr. A. Classen*, mit dessen gütiger Erlaubniss ich im anorganischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen die letzten Versuche ausführte.